

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 44 26 966 A 1

21 Aktenzeichen: P 44 26 966.8
22 Anmeldetag: 29. 7. 94
43 Offenlegungstag: 1. 2. 96

51 Int. Cl.⁶:
D 01 F 2/00
C 08 L 1/02
C 08 K 5/357
C 08 J 3/11
C 08 J 5/18
D 01 F 1/08
D 01 D 5/00
// C 08 J 3/205, D 01 D
5/06, 5/08, 5/24

DE 44 26 966 A 1

71 Anmelder:
Thüringisches Institut für Textil- und
Kunststoff-Forschung eV, 07407 Rudolstadt, DE

72 Erfinder:
Vorbach, Dieter, 07407 Rudolstadt, DE; Taeger,
Eberhard, Dr.habil., 07407 Rudolstadt, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden und Folien mit sehr hohen Anteilen von Zusatzstoffen

57 Verfahren zur Herstellung von hochgefüllten und orientierten Cellulosefäden und Cellulosefolien nach einem speziellen Trocken-Naßspinnverfahren, wobei aufgrund der chemisch neutralen Spinnlösung sehr unterschiedliche metallische und nichtmetallische Zusatzstoffe in feiner Verteilung der Spinnlösung zugegeben werden können, z. B. Metallpulver, leitfähige Substanzen, monokristalline Fasern oder keramische Stoffe. Diese Filamente oder Folien mit speziellen funktionellen Eigenschaften dienen als Ausgangsprodukte zur Erzeugung von speziellen Werkstoffen, z. B. temperaturbeständigen Metall-Kohlenstoffäden, Fäden aus Kohlenstofffasern mit eingelagerten nichtmetallischen Hochleistungsfasern, Fäden hoher Leitfähigkeit durch Einlagerung von leitfähigen Substanzen oder Hohlfäden als poröse anorganische Hohlmembranen.

DE 44 26 966 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 95 508 065/322

3/35

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochgefüllten und orientierten Cellulosefäden und Folien nach einem speziellen Trocken-/Naßspinnverfahren, wobei auf Grund der chemisch neutralen Spinnlösung sehr unterschiedliche metallische und nichtmetallische Zusatzstoffe in feiner Verteilung der Spinnlösung zugegeben werden können und wegen der besonderen Gestaltung des Fadenbildungsvorganges auch sehr hohe Konzentrationen dieser Stoffe der Celluloselösung zugemischt und bei dererspinnung in den Faden bzw. Folie eingelagert werden können.

Es ist bekannt, daß bei der Herstellung von polymeren Fäden zum Erzielen bestimmter Eigenschaften pulverförmige Stoffe zugegeben werden. So ist es möglich, zur Beeinflussung der optischen Eigenschaften den Fäden in geringen Konzentrationen z. B. Titandioxid zuzusetzen, oder zur Erreichung bestimmter magnetischer Eigenschaften ferri- oder ferromagnetische Stoffe zuzugeben. Die technische Realisierbarkeit der Zumischung dieser Stoffe zu den Polymeren hängt von der chemischen Verträglichkeit dieser Stoffe mit den zu verspinrenden Polymeren und dem im Herstellungsprozeß vorkommenden Substanzen sowie von dem Fadenbildungsprozeß und der Spinnbarkeit in Abhängigkeit vom Füllgrad ab.

Bei den üblichen Cellulosespinnverfahren ist es nicht möglich, der Spinnlösung Stoffe zuzusetzen, die nicht beständig gegen Natronlauge, Schwefelsäure, Schwefelkohlenstoff oder Schwefelwasserstoff sind, da diese Chemikalien in hoher Konzentration bei diesem Herstellungsprozeß vorkommen. Außerdem ist es bei den Cellulosenaßspinnverfahren nicht möglich Zusatzstoffe in so hoher Konzentration, z. B. bis 500 Gew.-% bezogen auf den Celluloseanteil, der Spinnlösung zuzusetzen, da der hohe Feststoffanteil in der Spinnlösung zur Verstopfung der vorgeschalteten Filterpressen führt und es außerdem zu Ablagerungen an den Düsenlöchern und zu Fadenabrissen während dererspinnung in den Bädern kommt (DDR 77040, DDR 67540).

Es ist Aufgabe der Erfindung, die bisherigen bekannten Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit denen Cellulosefäden bzw. Cellulosefolien mit sehr hohen Füllgraden von sehr unterschiedlichen feinverteilten Substanzen z. B. Metallpulvern, leitfähigen Substanzen, monokristallinen Fasern oder keramischen Stoffen, hergestellt werden können, die als Filamente oder Folien mit speziellen funktionellen Eigenschaften oder z. B. nach Pyrolyse des Celluloseanteils in C-Strukturen oder auch nach Verbrennung des Celluloseanteils und gegebenenfalls einer weiteren Hochtemperaturbehandlung als Ausgangsprodukte zur Erzeugung von speziellen Werkstoffen, z. B. temperaturbeständigen Metall-Kohlenstoffäden, Fäden aus Kohlenstofffasern mit eingelagerten nichtmetallischen Hochleistungsfasern, Fäden hoher Leitfähigkeit durch Einlagerung von leitfähigen Substanzen oder Hohlfäden als poröse anorganische Hohlmembranen, eingesetzt werden können.

Mit den erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Cellulosefäden und Folien mit Füllgraden bis über 500 Gew.-%, bezogen auf den Celluloseanteil herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Cellulose nach einem rein physikalischen Verfahren in einem geeigneten chemisch inerten Lösungsmittel für Cellulose, z. B. Monohydrat des N-Methyl-

morpholin-N-Oxids (NMMO), gelöst wird und dieser Lösung die Komponenten der Zuschlagstoffe zugegeben werden. Die Zuschlagstoffe können auch gemeinsam mit der Cellulose in wäßrigen NMMO suspendiert werden, worauf durch Abdampfen des Wassers bis zur Monohydratstufe des N-Oxids die Celluloseauflösung bei gleichzeitiger Verteilung der Zuschlagstoffe erfolgt.

Ausgangspunkt für die Verspinnung ist z. B. eine Lösung aus Zellstoff, Wasser und NMMO, wobei der Zellstoffanteil 2%—20% betragen kann, bei einem Anteil von 70—90% NMMO und 5—10% Wasser mit einem Anteil der Zuschlagstoffe bis über 500 Gew.-% bezogen auf Cellulose.

Diese Lösung wird aus Spinn Düsen mit runden oder profilierten Düsenlochbohrungen, aus Hohl Düsen oder Schlitzdüsen über eine kurze Luftstrecke von vorzugsweise 1 mm—50 mm zur Vermeidung von Düsenlochverstopfungen und Verklebungen und wegen der dabei überraschend gefundenen hohen Spinnbarkeit bei hohen Füllgraden der Celluloselösung, in ein daran anschließendes Wasserbad gesponnen. In dem Wasserbad erfolgt das Ausfällen der Cellulose und damit verbunden eine Verfestigung des Fadens bzw. der Folie, sowie die Extraktion des Lösungsmittels NMMO, so daß der Faden bzw. die Folie über Fadenführer und Galetten geführt und anschließend auf Spulen aufgewickelt werden kann.

Der Faden oder die Folie werden an Luft oder bei Temperaturen unterhalb der Schädigungsgrenze der Cellulose getrocknet.

Zur Verdeutlichung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Herstellung von Cellulosefäden mit sehr hohen Anteilen pulverförmiger Zuschlagstoffe in mehreren Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Einer Lösung von 10% Cellulose, 10% Wasser und 80% NMMO wird ein Aluminiumpulver mit einer mittleren Korngröße von etwa 1 µm, mit einem Gewichtsanteil von 150%, bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung, zugesetzt.

Diese Spinnlösung wird bei einer Temperatur von ca. 105°C mit einer Spinn Düse von 50 Kapillaren zu einem Cellulosefaden, der im getrockneten Zustand einen Durchmesser von 20 µm besitzt, versponnen.

Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 17,5 m/min. Die Düse hatte einen Abstand zum Wasserbad von 20 mm. Der aus der Düse austretende Faden wurde nach der Luftstrecke durch ein Wasserbad von 6 m Länge geführt und anschließend auf einer Spule aufgewickelt. Die Trocknung des Fadens erfolgte bei 60°C.

Beispiel 2

Einer Lösung von 8% Cellulose, 10% Wasser und 82% NMMO werden SiO₂-Whisker mit einem Gewichtsanteil von 50% und Aluminiumpulver mit einem Gewichtsanteil von 50% bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung, zugesetzt.

Diese Spinnlösung wird bei einer Temperatur von ca. 105°C mit einer Spinn Düse von 50 Kapillaren zu einem Faden, der im getrockneten Zustand einen Durchmesser von 20 µm besitzt, versponnen.

Die Abzugsgeschwindigkeit betrug 15 m/min. Die Düse hatte einen Abstand zum Wasserbad von 20 mm. Der aus der Düse austretende Faden wurde nach der

Luftstrecke durch ein Wasserbad von 6 m Länge geführt und anschließend auf einer Spule aufgewickelt. Die Trocknung des Fadens erfolgte bei 60°C. Dieser Faden wurde anschließend einer Thermobehandlung bei 400°C an Luft unterzogen und im Anschluß daran kurzzeitig unter Inertgas auf 750°C erhitzt, so daß ein Kohlenstoff-Aluminiumfaden mit eingelagerten orientierten Al_2O_3 -Whiskern entstand.

Beispiel 3

Einer Lösung von 10% Cellulose, 10% Wasser und 80% NMMO wird ein Keramikpulver mit einer mittleren Korngröße von etwa 1 µm, mit einem Gewichtsanteil von 100%, bezogen auf den Celluloseanteil der Lösung, zugesetzt.

Diese Spinnlösung wird bei einer Temperatur von ca. 100°C mit einer Spinnöse zu einem Cellulosefaden, der im getrockneten Zustand einen Durchmesser von 50 µm besitzt versponnen.

Die Filamente werden nach der Erspinnung vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Die Fäden wurden zu einem Gewebe verarbeitet, welches im Anschluß daran bei 1300°C gesintert wurde.

Es ergab sich ein Gewebe aus keramischen Material mit einer Maschenweite von 50 µm.

Beispiel 4

Auf einer Naßspinnmaschine zur Herstellung von Zellulosefäden aus einer physikalischen Lösung von Cellulose in organischen Lösungsmittel wurden mit einer Hohlöse Hohlfilamente von 200 µm Durchmesser und einer Wandstärke von 50 µm für anorganische Hohlmembranen ersponnen.

Die Spinnlösung hat einen Celluloseanteil von 10 Gew.%, Wasser 10 Gew.% und 80 Gew.% NMMO.

Dieser Lösung wurden industriell hergestellte zeolithische Kristalle mit einer Korngrößenverteilung von 1–3 µm mit einem Gewichtsanteil von 120%, bezogen auf den Celluloseanteil, zugesetzt. Die ersponnenen Hohlfilamente wurden getrocknet und anschließend unter Inertgas auf 900°C erhitzt. Es ergaben sich mechanisch stabile zeolithische Hohlmembranen mit einem Stützgerüst aus Kohlenstoffasern.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden und Cellulosefolien mit einem hohen Anteil von Zusatzstoffen, bis zu 500% bezogen auf den Celluloseanteil im Faden oder Folie, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erspinnung des Cellulosefadens oder der Folie mit diesen Stoffen nach einem kombinierten Trocken- und Naßspinnverfahren in der Weise erfolgt, daß die Cellulose nach einem rein physikalischen Lösungsverfahren aufgelöst wird, dieser Lösung in feiner Verteilung die Zusatzstoffe zugemischt werden und diese Lösung durch Spinnösen zu Fäden oder Folien umgeformt wird, welchen im Anschluß daran in einem Wasserbad das Lösungsmittel entzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel das Monohydrat des N-Methylmorpholin-N-Oxids (NMMO) und Wasser eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2 dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Metalle und

Nichtmetalle und Mischungen daraus mit Korngrößen von 1 nm bis 100 µm zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2, und 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Spinnlösung mineralische für die Membranherstellung geeignete Stoffe zugesetzt werden und mittels Hohlösen Hohlfilamente ersponnen werden.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)